

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024961 A1(51) 国際特許分類: C22B 1/16, 1/00, 7/02, 19/30,
19/34, 13/02, B09B 3/00, C02F 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011654

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-268414 2002 年 9 月 13 日 (13.09.2002) JP
特願2003-14268 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP
特願2003-107420 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目
6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 宏
(ICHIKAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒804-0002 福岡県北
九州市戸畑区大字中原 4 6-5 9 新日本製鐵株式

会社 エンジニアリング事業本部内 Fukuoka (JP).
茨城 哲治 (IBARAKI, Tetsuharu) [JP/JP]; 〒299-1141
千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社
君津製鐵所内 Chiba (JP). 井村 章次 (IMURA, Shoji)
[JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本
製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 織田 博史
(ODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津
1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP).
安部 洋一 (ABE, Yoichi) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県
富津市新富 2 0-1 新日本製鐵株式会社 技術開発
本部内 Chiba (JP). 高橋 茂樹 (TAKAHASHI, Shigeki)
[JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富 2 0-1 新
日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 兼森
伸幸 (KANEMORI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒293-8511 千
葉県富津市新富 2 0-1 新日本製鐵株式会社 技
術開発本部内 Chiba (JP). 鈴木 聡 (SUZUKI, Satoshi)
[JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富 2 0-1 新日
本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

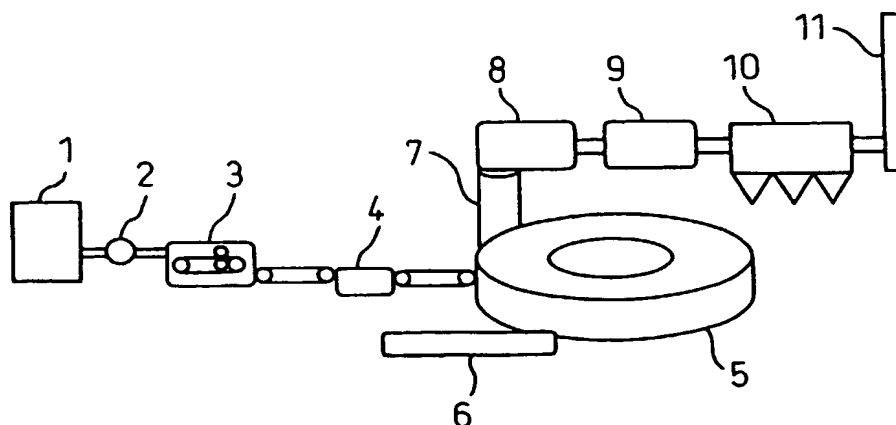
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423
東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビ
ル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REDUCTION TREATMENT OF METAL OXIDE OR IRONMAKING WASTE, AND METHOD FOR
CONCENTRATION AND/OR RECOVERY OF ZINC AND/OR LEAD

(54) 発明の名称: 金属酸化物又は製鉄廃棄物の還元処理方法、及び、亜鉛及び／又は鉛の濃縮・回収方法



(57) Abstract: A method for the reduction treatment of a metal oxide, characterized in that it comprises using, as a raw material, a powder containing a metal oxide, and an alkali metal and a halogen element, and further optionally carbon, mixing said raw material with water to prepare a slurry, subjecting the slurry to dewatering, optionally mixing the dewatered product with another raw material, and reducing the resultant product in a rotary hearth reduction furnace.

(57) 要約: 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素、さらに、必要に応じ炭素を含有する粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物を、必要に応じ他の原料と混合し、回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

金属酸化物又は製鉄廃棄物の還元処理方法、及び、亜鉛及び／又は鉛の濃縮・回収方法

〔技術分野〕

本発明は、回転炉床式還元炉で、粉状の金属酸化物を含む粉体を原料として、金属酸化物を還元するとともに、アルカリ金属、ハロゲン元素、その他の不純物を除去する技術に関する。

また、回転炉床式還元炉で、精錬炉のダスト等から亜鉛や鉛を分離して回収する技術にも関する。

さらに、本発明は、鉄の精錬及び加工プロセスにて発生する酸化鉄を含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物を移動炉床式還元炉にて加熱還元し、主として酸化亜鉛（ ZnO ）を回収する製鉄廃棄物の処理方法及び処理装置に関する。

〔背景技術〕

還元鉄や合金鉄を製造する還元プロセスとしては各種のものがある。この内で、粉状の金属酸化物を原料として、球状のペレットを製造し、これを高温で還元するプロセスがある。

この種のプロセスは、還元炉を用いて実施されるが、該還元炉の例としては、シャフト式の水素ガス還元炉、ロータリーキルン式還元炉、回転炉床式還元炉、その他がある。

これらの内、シャフト式の水素ガス還元炉では、粉鉱石を造粒したペレットを、水素ガスで還元する。

一方、ロータリーキルン式還元炉や回転炉床式還元炉では、還元炉中へ熱を供給して、還元反応はペレットに混在した炭素によって

行う。つまり、ロータリーキルン式還元炉や回転炉床式還元炉では、石炭やコークスなどの炭素と粉状の金属酸化物を混合して成形した成形体（ペレット）を還元する。

ロータリーキルン式還元炉や回転炉床式還元炉を用いる還元鉄製造方法は、安価な石炭等を使用できることから、経済的な還元鉄製造方法として注目されている。

回転炉床式還元炉は、固定した耐火物の天井と側壁の下で、中央部を欠いた円盤状の耐火物の炉床がレールの上を一定速度で回転する型式の炉である。回転する炉床の直径は10～15メートルで、かつ、炉床の幅は2～6メートルである。

炉床は回転しながら、原料供給部、加熱帯、還元帯、及び、製品排出部を順次移動していく。原料の成形体は原料供給部から投入される。その後、成形体は、加熱帯で、約1200℃以上まで加熱され、次いで、還元帯で、炭素と金属酸化物が反応して、金属が生成する。

回転炉床を用いる還元方法では、輻射により加熱が迅速に行なわれるので、還元反応は7～20分で終了する。還元された成形体は、炉内から排出されて冷却され、その後、電気炉や高炉の原料として使用される。

このように、回転炉床式還元炉では、炭素と金属酸化物を主体とする粉体を成形体にして、これを加熱還元する。一般的には、3種類以上の原料の粉体を使用する。これは、金属酸化物と炭素の比率を調整するとともに、成形体を製造する際の粒度構成を調整するためである。

操業のために、原料を調合して、成形体を製造する。この際に、まず、化学成分と粒度構成を適正にするために、原料粉体を所定の比率で混合する。これを成形装置で成形する。

回転炉床式還元炉を用いる還元方法では、金属酸化物を含む粉体として、鉱石を用いることが一般的であるが、金属の精錬工程や加工工程で発生するダストやスラジを用いる場合もある。

特に、鉄鋼製造業で発生するダストやスラジには、亜鉛や鉛などの不純物が混在しているが、これらは、 1200°C 以上の還元反応において蒸発する。それ故、回転炉床式還元炉は、不純物の除去に有効な手段である。

このように、回転炉床式還元炉では、成形体（ペレット）中に混在する亜鉛や鉛などの不純物は、排ガス中のダスト成分となる。ダスト中の亜鉛や鉛の濃度が高い場合は、非鉄金属精錬所で亜鉛原料や鉛原料として利用される。

回転炉床式還元炉を安定して操業するためには、成形体（ペレット）の化学組成を適正に調整することが重要である。操業実施の点で最も一般的な酸化鉄の還元の際には、調整すべき成分として、酸化鉄と炭素の量、主として、酸化鉄と炭素の比率が重要である。

亜鉛と鉛に加えて、アルカリ金属とハロゲン元素が混在している粉状原料を使用する場合は、酸化鉄と炭素の比率を調整する以外に、酸化鉄に混在している揮発性の物質に特別な配慮が必要である。

本発明者は、特開2003-090686号公報（本発明者の特願2001-279055号の公開公報）に開示するように、回転炉床式還元炉の排ガス中に塩化ナトリウムや塩化カリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物が多く含まれると、（i）それら物質が、排ガス処理装置の内部にダストとして付着して操業の阻害要因となる問題や、（ii）ダスト中の亜鉛濃度が低下して亜鉛原料としての価値が低下する問題があることから、以下の条件で、原料を調製することが重要であることを解明した。

つまり、特開2003-090686号公報に開示するように、

原料中の亜鉛と鉛の合計モル数（A）、カリウムとナトリウムの合計モル数（B）、及び、塩素と弗素の合計モル数（C）を、 $(0.8C - 0.7B) / A < 0.36$ の関係を満たすようにすることである。この条件を満たすように原料を調製することにより、排ガス処理装置の内部へのダストの付着が抑制されて、長時間安定した操業を行なうことができる。

また、本発明者は、特開 2000-169906 公報に示すように、排ガス処理装置の構造を改善することや、排ガス温度を制御することにより、ダスト付着を抑制する技術を提案した。このダスト付着対策と、特開 2003-090686 号公報記載の発明における原料成分制約を組み合わせることにより、排ガス処理装置の安定した操業状態を維持することができる。

従って、従来技術では、回転炉床式還元炉用原料の成分分析を事前に行い、亜鉛と鉛、ハロゲン元素とアルカリ金属の含有率の原料条件を制限することと、排ガス処理装置を工夫することで、上記の問題を解決していた。

しかし、原料中の亜鉛と鉛、ハロゲン元素とアルカリ金属の含有率を制限して、回転炉床式還元炉の排ガス処理装置のダスト付着を防止しながら、安定した操業を行なう方法は、原料が、ハロゲン原子とアルカリ金属を比較的少なく含有する原料に制限されるという問題を抱えている。

例えば、製鉄所で発生する酸化鉄含有のダストや鉄製品の酸洗スラッジなどを処理する場合、これらの原料の塩化カリウムや塩化ナトリウムの含有率が高く、特開 2003-090686 号公報に記載される方法を適用することは困難である。

例えば、高炉ガスに含まれるダストの中には、塩化カリウムや塩化ナトリウムを合計で 1 質量% 含むものも多い。また、鉄製品の酸

洗で生じたスラッジの中には、酸洗時に使用する塩酸やフッ酸と残留物として含んでいるものが多い。いずれの場合も、前記原料条件を満足できないという問題がある。

この結果、これらのダストやスラッジを回転炉床式還元炉で処理する場合は、廃熱回収用のボイラーや熱交換器のガス通路などの排ガス処理装置の内部へダストが付着するという問題が起きていた。つまり、酸化亜鉛や酸化鉛に、ある比率以上のアルカリ金属とハロゲン元素が混在する結果となっていた。

回転炉床式還元炉から発生するダスト（以降、二次ダストと称する）には、アルカリ金属とハロゲン元素を20～45質量％程度と高い比率で含有するものもある。この高い比率での含有の結果、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどが混在する無機混合物が形成される。この物質は、融点が600℃以下と低い。

このようなアルカリ金属とハロゲン元素を高濃度で含む二次ダストは、400～600℃の条件で極めて高い付着性を示す。これが、ボイラーや熱交換器のガス通路などに付着して、排ガス流路を閉塞し、回転炉床式還元炉の操業を阻害する。

このように、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料の場合、従来技術のみでは、これらの元素の悪影響を受けて、安定した操業を行なうことができなかった。

なお、このダスト付着性は、酸化亜鉛（一部は塩化亜鉛）に対する塩化ナトリウム、塩化カリウム等の比率が大きい場合に高くなり、また、塩化ナトリウム、塩化カリウム等そのものの比率が大きい場合も高くなる。

また、回転炉床式還元炉で、酸化鉄主体ではあるが亜鉛を多く含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物に炭材などの還元剤を含有せ

しめて加熱し、該製鉄廃棄物中に含まれる酸化亜鉛（ ZnO ）を還元・揮発除去・再酸化し、二次ダストとして集塵装置で回収するというリサイクル処理を行う場合、二次ダストには、亜鉛が高濃度で濃縮するので、二次ダストを亜鉛原料として利用する。

この亜鉛含有の二次ダストの亜鉛濃度（金属亜鉛換算で、以降、 $T. Zn$ と称する。また、鉛濃度についても金属鉛換算で $T. Pb$ と称する。）が、50～55%以上であれば、亜鉛用溶鋳炉に直接利用できる品質となる。この二次ダストは、亜鉛原料として価値の高いものである。

しかしながら、上記のようなアルカリ金属とハロゲン元素が多い原料を用いる場合は、原料の塩化ナトリウムや塩化カリウムなどが二次ダストに移行して、二次ダストの亜鉛濃度が低下するという問題が起きていた。

場合によっては、アルカリ金属とハロゲン元素で30質量%以上となり、 $T. Zn$ が30～40質量%と低位になり、二次ダストを亜鉛用溶鋳炉で直接利用することができなかった。

特に、ハロゲン元素は、亜鉛精錬の際の反応を阻害するので、その量の制約は、亜鉛精錬上での重要な管理項目である。

すなわち、回収した二次ダストを亜鉛原料としてリサイクルするためには、低亜鉛濃度、高ハロゲン濃度の二次ダストに対しては事前処理により、有害物質を除去し、亜鉛を濃縮する必要がある。そして、その事前処理には、多大なコストが必要となるので、酸化亜鉛の回収で本来享受すべきコスト削減・省エネルギー効果が低減したり、悪い場合は、相殺されてしまうことがある。

このため、従来は、原料となる製鉄廃棄物としては、塩素分の少ないもののみが原料として選択されることとなり、塩素分の多い製鉄廃棄物は、処理メリットがないものとしてリサイクル原料として

使用されなかった。

また、鉛のリサイクルを実施する際にも、亜鉛の場合とほぼ同様の問題があった。

酸化鉄を含むダストから亜鉛・鉛などの有価金属を回収する技術として、例えば、特公昭 53-29122 号公報に、ダスト等を水洗し、塩素、ナトリウム及びカリウムを除去する工程と、その工程で得られる水洗ダストにコークスを加えて造粒し焼結し、亜鉛及び鉛を含む焼結鉄鉱を得る工程と、さらに、その工程からの焼結ガスを除塵操作して得た焼結ダストをアルカリ性の水で洗浄して弗素を除き、鉛とカドミウムを含む非鉄金属滓を得る工程からなる技術が開示されている。

しかし、この技術は、特公昭 53-29122 号公報（3 頁 6 欄、参照）に記載されているように、焼結工程で亜鉛を還元・気化せずに焼結鉱中に残存させるので、別途、堅型蒸留炉等を用意し、亜鉛を還元・気化し、回収する必要がある。

また、この技術において、水で洗浄したダストは 30～40% の水分を含んでいるので、同公報（2 頁 4 欄、参照）に記載されているように、焼結する前に、ロータリードライヤー等で乾燥する必要がある。

国際公開パンフレット WO 01/42516 A1 には、金属酸化物と炭素を含む粉体を、該粉体質量に対して水分を 1.0 倍以上含む状態で攪拌混合して、これを 16～26 質量%の含有水分まで脱水装置で脱水した後に、圧縮成形機で成形し、粉体充填率 0.43～0.58 の成形体を製造し、該成形体を雰囲気温度 1170℃以下の回転炉床式還元炉に投入して、1200℃以上の温度で焼成還元する技術が開示されている。

また、特開 2001-303115 号公報には、金属酸化物を含

む粉体と炭素を含む粉体の混合物のスラリーを双ロール圧搾式の脱水機で、16～27%の含有水分まで脱水して、押し出し式の成形機で成形体を製造し、回転炉床式還元炉にて焼成還元して金属を得る技術が開示されている。

しかし、この技術においては、高水分の粉体を乾燥工程無しに還元炉に投入するので、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の揮発性有害物質の除去については考慮されていない。

このように回転炉床式還元炉で、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料を処理する場合、上記のような問題が発生する。特に、回転炉床式還元炉の安定的な操業と、二次ダストを良質な亜鉛原料に改質する事前処理にも問題があった。

従って、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料を使用しても、安定操業と二次ダストの事前処理を経済的行なうことができる新しい技術が求められている。

〔発明の開示〕

本発明は、前述のような従来技術の問題点を解決するため、粉状の金属酸化物を含む粉体、又は、鉄の精錬及び加工プロセスにて発生する酸化鉄を含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物を回転炉床式還元炉、又は、移動炉床式還元炉にて加熱還元し、金属酸化物を還元するとともに、揮発性有害物質（アルカリ金属、ハロゲン元素、その他不純物等）と酸化亜鉛（ZnO）を別々に回収する還元処理方法、及び、還元処理装置、さらに、亜鉛及び／又は鉛の濃縮・回収方法、を提供するものである。

（A）粉状の金属酸化物を含む粉体を還元処理する発明の要旨は、以下のとおりである。

（1）金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素

を含有する粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

(2) 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物と他の原料を混合し、該混合物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

(3) 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体と炭素を含有する粉体の混合粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

(4) 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体と炭素を含有する粉体の混合粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物と他の原料を混合し、該混合物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

(5) 前記粉体が、アルカリ金属とハロゲン元素を、合計で0.1質量%以上含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

(6) 前記スラリーにおける粉体と水の質量比率が1対1.5以上であり、かつ、前記脱水物における粉体と水の質量比率が1対0.4以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

(7) 前記スラリーの製造において、スラリーを80℃以下に加熱して攪拌することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに

記載の金属酸化物の還元処理方法。

(8) 前記原料として、酸化鉄とともに酸化亜鉛及び／又は酸化鉛を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を、アルカリ塩のモル数の合計と亜鉛と鉛のモル数の合計との比アルカリ／(亜鉛＋鉛)で0.1以上含有する粉体を用いることを特徴とする前記(1)、(2)、及び、(5)～(7)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

(9) 前記原料として、酸化鉄とともに酸化亜鉛及び／又は酸化鉛を含有する粉体と炭素を含有する粉体を混合した粉体であって、アルカリ金属とハロゲン元素を、アルカリ塩のモル数の合計と亜鉛と鉛のモル数の合計との比アルカリ／(亜鉛＋鉛)で0.1以上含有する混合粉体を用いることを特徴とする前記(3)、(4)、及び、(5)～(7)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

(10) 前記粉体を水と混合して製造したスラリーのpHが7～11.5であることを特徴とする前記(8)に記載の金属酸化物の還元処理方法。

(11) 前記混合粉体を水と混合して製造したスラリーのpHが7～11.5であることを特徴とする前記(9)に記載の金属酸化物の還元処理方法。

(12) 前記脱水物を空隙率35%以上の湿潤成形体に成形し、該成形体を、乾燥せずに回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

(13) 前記脱水物における粉体と水の質量比率を1対0.2～1対0.4とし、該脱水物を、平均体積10000mm³以下の湿潤成形体に成形することを特徴とする前記(12)に記載の金属酸化

物の還元処理方法。

(14) 前記成形体が含有する酸素と炭素のモル比率を1対0.6～1対1.5とし、該成形体を回転炉床式還元炉に投入し、ガス温度1200℃以上の炉内部分に8分以上滞留せしめて還元することを特徴とする前記(13)に記載の金属酸化物の還元処理方法。

(15) 前記回転炉床式還元炉が、廃熱ボイラーと空気予熱器の少なくともいずれか一方を有する排ガス処理設備を備えていることを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

(16) 前記粉体が製鉄廃棄物であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載の金属酸化物の還元方法。

(B) 亜鉛及び／又は鉛を濃縮・回収する発明の要旨は、以下のとおりである。

(17) 前記(1)～(16)のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法において発生した排ガス中のダストを、亜鉛及び／又は鉛の原料として回収することを特徴とする亜鉛及び／又は鉛の濃縮・回収方法。

(C) 酸化鉄を含むダストやスラッジなどの製鉄廃棄物を還元処理する発明の要旨は、以下のとおりである。

(18) 製鉄廃棄物、pH調整剤及び炭材を水中で攪拌混合し、次いで濃縮してスラリーを製造し、

該スラリーを圧搾して脱水し、

該脱水物を押出して成形体に成形し、

該成形体を移動床式還元炉に投入して還元するとともに、発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収することを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理方法。

(19) 製鉄廃棄物とpH調整剤を水中で攪拌混合し、次いで濃

縮してスラリーを製造し、

該スラリーを圧搾して脱水し、

該脱水物に炭材を添加して混練し、

該混練物を押出して成形体に成形し、

該成形体を移動床式還元炉に投入して還元するとともに、発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収することを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理方法。

(20) 前記 pH 調整剤が OH-基を含む物質であることを特徴とする前記 (18) 又は (19) に記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

(21) 前記 pH 調整剤がゴミ熔融炉又は焼却炉から排出される飛灰であることを特徴とする前記 (18) ~ (20) のいずれかに記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

(22) 前記 pH 調整剤で pH を調整したスラリーの pH が 8 以上であることを特徴とする前記 (18) ~ (21) のいずれかに記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

(23) 前記脱水物が、該脱水物の 16 ~ 27 質量%の水分を含有することを特徴とする前記 (18) ~ (22) のいずれかに記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

(24) 製鉄廃棄物を還元処理する装置であって、
製鉄廃棄物、pH 調整剤及び炭材を水中で攪拌混合する攪拌槽、
該攪拌混合物を濃縮してスラリーとする濃縮槽、
循環移動する濾布の上下に配置した一対以上のロールで、該濾布上に注がれたスラリーを圧搾して脱水する脱水機、
該脱水物を穴型から押出して成形する成形機、
該成形体を還元する移動床式還元炉、及び、
該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収

する集塵機、

を備えることを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理装置。

(25) 製鉄廃棄物を還元処理する装置であって、
製鉄廃棄物及びpH調整剤を水中で攪拌混合する攪拌槽、
該攪拌混合物を濃縮してスラリーとする濃縮槽、
循環移動する濾布の上下に配置した一対以上のロールで、該濾布上に注がれたスラリーを圧搾して脱水する脱水機、
該脱水物に炭材を添加して混練する混練機、
該混練物を穴型から押出して成形する成形機、
該成形体を還元する移動床式還元炉、及び、
該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収する集塵機、
を備えることを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理装置。

〔図面の簡単な説明〕

図1は、回転炉床式還元炉を用いて酸化鉄を還元処理する本発明の実施態様を示す図である。

図2は、回転炉床式還元炉を用いて酸化鉄を還元処理する本発明の別の実施態様を示す図である。

図3は、移動床式還元炉を用いて製鉄廃棄物を還元処理する本発明の実施態様を示す図である。

図4は、移動床式還元炉を用いて製鉄廃棄物を還元処理する本発明の別の実施態様を示す図である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

(I) 粉状の金属酸化物を含む粉体を還元処理する発明、及び、
亜鉛及び／又は鉛を濃縮・回収する発明について

本発明を実施する設備の例を図 1 に示す。図 1 の設備は、攪拌槽 1、スラリーポンプ 2、脱水機 3、成形装置 4、回転炉床式還元炉 5、還元成形体冷却装置 6、排ガス排出ダクト 7、廃熱ボイラー 8、熱交換器 9、集塵機 10、及び、煙突 11 から構成される。

本発明は、アルカリ金属ハロゲン化物（以降、アルカリ塩と称する）を水に溶解して、原料粉体から除去して、この原料粉体を回転炉床式還元炉 5 にて還元処理するものである。

なお、ここでは、混在物がアルカリ塩主体の原料を例にとり、本発明の方法を説明するが、本発明は、水溶性のアルカリ金属とハロゲン元素の化合物を含有する原料の還元処理にも有効な方法である。

このような水溶性のアルカリ金属とハロゲン元素の化合物には、炭酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウムなどがある。

原料粉体は 2 種類以上、できれば 3 種類から 6 種類準備する。金属酸化物を多く含むものと炭素を含むものをそろえる。

一般的には、微粉鉱石、砂鉄、微粉コークス、粉炭、製鉄高炉の発生ダスト、製鋼転炉の発生ダスト、製鋼電炉の発生ダスト、鉄鋼製品やステンレス製品の酸洗工程で発生するスラッジなどを用いる。ロータリーキルンなどで製鉄ダストを処理する際に発生する、酸化鉄と亜鉛を含むダストを用いることもできる。

また、本発明によれば、従来技術では回転炉床式還元炉で処理できなかった、塩化ナトリウムと亜鉛・鉛を多く含む熔融型ゴミ焼却炉で発生する飛灰も、回転炉床式還元炉で処理できる。

まず、これらの原料粉体の化学成分を分析する。この分析結果をもとに、各原料粉体の配合比率を決定することが好ましい。成分調整を行なうに際しての最優先事項は、主たる目的金属の酸化物の還

元を十分に行うことであるから、まず、第一に、還元性金属酸化物と炭素の比率を決定する。

ここで、還元性金属酸化物とは、約 1 3 0 0 °C の一酸化炭素で還元される酸化物を指し、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化鉛などである。

これらの還元性金属酸化物に化合している酸素（活性酸素）と炭素のモル比率を適正值に調整する。活性酸素と炭素のモル比率は、1 対 0.6 ~ 1 対 1.5 とする。

なお、このモル比率は、炭素質含有比率を炭素の原子量〔12〕で割った値と、活性酸素質量含有比率を酸素の原子量〔16〕で割った値との比である。

成分分析の際には、原料粉体中のナトリウム、カリウム、塩素、フッ素、亜鉛、鉛の元素分析値を得ておくことが良い。また、必要があれば、臭素やリチウムなどの分析値も得ておくことが良い。また、分析によりアルカリ塩の含有率を求めることが望ましい。

ただし、アルカリ塩の定量分析には時間がかかるので、上記元素分析値をもとに、アルカリ塩の含有率を推定しても良い。

一般には、ナトリウム、カリウム、塩素、及び、フッ素の元素質量比率の分析値を得て、陽イオンと陰イオンのバランスから計算する。

塩素、フッ素などの陰イオン比率が、アルカリ塩の化学当量数よりも多い場合は、塩素やフッ素の一部は、塩化鉄、塩化カルシウムや塩化亜鉛などを形成しているから、少量な方の陽イオン量とアルカリ塩の分子量から計算されるアルカリ塩の質量を推定含有量とする。

この場合は、余剰の塩素とフッ素は、質量比率按分の比率で、アルカリ金属以外の元素と結合している。

また、元素分析で、ナトリウムやカリウムの陽イオンの方が多い場合は、陰イオン量とアルカリ塩の分子量から計算されるアルカリ塩の質量を推定含有量とする。

この場合、余剰のナトリウムとカリウムは、質量比率按分の比率で、ハロゲン以外の元素と結合している。

また、亜鉛と鉛の含有率を分析して、原料に含有されているアルカリ塩の合計モル数と亜鉛と鉛の合計モル数の比を求める。なお、以降、この値をアルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率と称する。

原料粉体と水を混合してスラリーを製造する。この場合、粉体と水の比率をほぼ一定とする場合もあるが、より効率的な処理のためには、このアルカリ塩の質量比率とアルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率をもとに、粉体と水との混合比率を決めることが良い。

アルカリ塩が多い場合には、水比率を増加させることが良い。また、アルカリ塩が少ない場合は、必要なアルカリ塩の低減量を確保できる範囲で、比較的低い水比率でスラリーを製造することが望ましい。

原料粉体からアルカリ金属とハロゲン元素を除去しない場合は、回転炉床式還元炉 5 の排ガス装置の内部において二次ダストの付着性が高まり、排ガス経路を閉塞することがある。

これは、800℃以上の高温では、酸化亜鉛（鉛を含む場合もある）とアルカリ塩が容易に反応して、低融点で、かつ、付着性の強い物質を生成し、これが、500℃前後で、廃熱ボイラー 8 や熱交換器 9 に付着するからである。

例えば、酸化鉄粉を還元する際、回転炉床式還元炉では、ロータリーキルンなどの他プロセスと比較して、酸化鉄粉の飛散が少ないので、アルカリ塩の二次ダストへの濃縮率は高い。

本発明者らがまとめた酸化鉄を還元する操業の操業結果では、一

般に、アルカリ塩の二次ダストへの濃縮率は10～200倍となる。従って、原料粉体中のアルカリ塩の比率が0.1質量%となると、原料条件や回転炉床式還元炉の操業条件によっては、二次ダスト中のアルカリ塩の含有率が10質量%を超え、また、原料粉体中のアルカリ塩の比率が0.2質量%となると、二次ダスト中のアルカリ塩の含有率が20～40質量%となり、いずれの場合も大きな問題となる。

これらの場合は、排ガス処理設備内の排ガスの温度や流速の条件を極端に限定しても、排ガス処理装置に二次ダストが付着する問題は発生する。

従って、原料粉体中のアルカリ塩の比率が0.1質量%以上、特に、0.2質量%以上の場合には、本発明による二次ダストのアルカリ塩低減方法が効果を発揮する。

また、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が0.1以上の原料条件で、本発明を実施することは有効である。

アルカリ塩は、単独でも500℃前後で付着性の高い物質であるが、酸化亜鉛、塩化亜鉛、酸化鉛、及び、塩化鉛の少なくともいずれか1種類と結合すると、更に付着性の高い物質となる。

本発明者らは、亜鉛と鉛の酸化物にアルカリ塩が10モル%程度まで混入する場合であれば、付着性がさほど高くないが、アルカリ塩が10モル%以上混入すると、500℃前後での二次ダストの付着性は著しく高まることを見出した。

従って、原料粉体のアルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が0.1以上の条件であれば、原料粉体中のアルカリ塩の質量が0.1%以下であっても、二次ダストの付着問題が生ずることがあるので、この条件において、本発明の方法を実施することは有効である。

本発明では、まず、攪拌槽1の内部で、原料の粉体を水と混合し

てスラリーを形成し、水溶性のアルカリ塩を水に溶解させる。

この際に、十分に攪拌混合する必要がある。攪拌方法はいずれの方法で良いが、インペラー回転での攪拌、水流による攪拌、及び、気体吸込みによる攪拌が効果的である。

本発明者らは、スラリーを攪拌する条件を研究した結果、粉体と水の混合比が適正であれば、十分な攪拌を行うことにより、アルカリ塩が溶解するとともに、粉体が均一に分散するスラリーを製造することができることを見出した。

酸化鉄、酸化マンガン、酸化亜鉛などを主体とし、他に、全体の質量に対して8～15質量%程度の炭素粉を含む粉体の場合は、粉体・水質量比率を1対1.5以上とすることが、良好な攪拌混合のために必要である。

これ以下の水質量比率の場合は、スラリーの動性が不十分となり、アルカリ塩の水への溶解とスラリーの均一混合ができない。また、望ましくは、粉体・水質量比率は、1対1.8以上であるようにする。この条件下で、スラリー混合が更に十分となる。

原料粉体に含まれるアルカリ塩の質量比率によっても、粉体・水質量比率を変化させる。アルカリ塩の質量比率が非常に高い場合、例えば、粉体全質量に対するアルカリ塩の含有率が0.4質量%以上と高い場合、もしくは、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が1対0.2以上と非常に大きい場合は、粉体・水質量比率を大きくする。

一般的には、粉体・水質量比率は、1対1.8～1対5の範囲が良い。この理由は、上記比率が1対5を超えて高い場合は、これ以上に攪拌や混合状態は改善されず、一方、後工程で、このスラリーを脱水する際の脱水機のへの負荷が大きくなるという問題が生じるからである。

ただし、例えば、アルカリ塩の含有率が1～2質量%以上のように、アルカリ塩が極端に多く含まれる場合は、粉体・水質量比率は1対5～1対15程度とする。

アルカリ塩の溶解速度を大きくして、攪拌時間を短縮することを目的として、水温を高めることは効果的である。本発明者らの実験では、水温20℃に対して30℃では、アルカリ塩の溶解速度が1.2倍となり、また、水温40℃では約3倍と大幅に増加する。

また、水温が80℃の条件では、アルカリ塩の溶解速度が約5倍となり、更に効果が増すが、水温が80℃程度以上では、アルカリ塩溶解速度の増加効果はほとんどなく、水温を上げるエネルギーの消費量の増加や、スラリー攪拌槽での蒸気発生の悪影響がでる。

従って、アルカリ塩溶解促進のためのスラリー加熱温度の上限は80℃であり、好ましくは、40℃～80℃である。

この温度範囲であれば、15～30分間のスラリー攪拌で、95%以上のアルカリ塩を溶解することができる。

一方、原料粉体が亜鉛と鉛を比較的多く含む場合は、スラリーの水のpHを調整する必要がある。亜鉛と鉛は両性金属であり、酸性溶液やpHの高い強アルカリ溶液に溶解する。

この結果、水の汚染原因となるとともに、有用な金属である亜鉛や鉛のロスとなることから、水に亜鉛と鉛が溶解しないpHに調整する。

本発明者らの実験では、pHが7以下の酸性条件で、亜鉛と鉛の溶解が認められた。特に、pHが5以下の条件では、かなりの速度で亜鉛と鉛が溶解する。

本発明者らの実験では、粉体・水質量比率が1対2のスラリーで、pHが3.5、水温55℃の条件では、20分間の攪拌で、亜鉛の35%、鉛の23%が溶解した。この結果、水の重金属濃度が上

昇して、脱水後の水の後処理が必要となる。

水の pH が 7 以上となると、亜鉛と鉛はほとんど溶解しなくなる。一方、pH が 11 を越す時点から、亜鉛と鉛の溶解が起きる。これは、亜鉛及び鉛が、それぞれ、亜鉛酸イオン、及び鉛酸イオンとなって、アルカリイオンと反応するからである。

本発明者らの実験では、粉体・水質量比率が 1 対 2 のスラリーで、水温 55℃ の 20 分間の攪拌では、pH が 7 ~ 11.5 の範囲であれば、亜鉛と鉛の溶解比率が 5 % 以下であった。

一方、pH が 11.5 を超えると溶解比率が増加していき、pH 12 で、溶解比率は 8.8 % となっていた。

従って、ある程度以上の、一般には、0.3 質量% 以上の亜鉛と鉛を含有している原料粉体の場合は、スラリーを形成する水の pH は 7 ~ 11.5 の範囲であることが望ましい。

攪拌が終了した後、スラリーポンプ 2 を用いて、スラリーを脱水機 3 に送る。脱水機 3 では、スラリーの粉体から水を分離する。脱水後の粉体の含有水分は、粉体・水質量比率で、1 対 0.4 以下とする（一般的な含有水分の表記では 29 質量% に相当する）。

粉体・水質量比率は、回転炉床式還元炉での還元処理を効率的に行うことができる条件で決まるものであり、詳細な理由は後に述べる。

粉体・水質量比率を 1 対 0.4 以下とすることができれば、脱水機 3 の機種はいずれのものでも良いが、高圧プレス脱水機、遠心式脱水機、双ロールプレス式脱水機が良い。

これら機種で高性能の機械であれば、平均粒子径が 3 ~ 60 μm の粒子からなる粉体であっても、粉体・水質量比率で 1 対 0.4 以下とすることができる。なお、以降、脱水後の水を含んだ粉体を脱水ケーキと称する。

本発明のスラリー攪拌条件では、スラリー水の中にアルカリ塩の90～95%以上が溶解するから、脱水ケーキでのアルカリ塩濃度は、スラリーと脱水ケーキの粉体・水質量比率、つまり、水中のアルカリ塩の濃度と粉体に残留する水比率でほぼ決定される。

例えば、スラリーと脱水ケーキの粉体・水質量比率が、各々、1対2と1対0.3の場合は、脱水ケーキのアルカリ塩含有率は、原料粉体のものの約15%となる。つまり、約85%のアルカリ塩が除去されることとなる。

この脱水ケーキを回転炉床式還元炉5で焼成還元する。一般には、脱水ケーキを、そのままでは、回転炉床式還元炉5で還元することができないので、成形装置4を用いて、これを径、又は、長さが25mm以下程度の塊（成形体）に成形し、この成形体を回転炉床式還元炉5で還元する。

成形体の種類としては、パン式造粒装置で製造する球形ペレット、ロールの凹みに粉体を入れて圧縮成形するブリケット、ノズルから押し出して成形する円柱形ペレットなどがある。

成形装置4としてパン式造粒装置を用いる場合、造粒のために、原料粉体の水分は9～13質量%が適正である。この水分含有率は、粉体・水質量比で1対0.09～0.15に相当するものであり、一般には、脱水機3で到達できる水分下限よりも低い値である。

従って、この場合は、脱水後に粉体を乾燥する必要がある。一般的な乾燥方法では、アルカリ塩は蒸発しないので、乾燥後もアルカリ塩含有率は変わらない。

乾燥後の粉体の水分を8～13質量%として、パン式造粒装置にて、平均で10～20mmの球形ペレットを製造する。この球形ペレットは気孔率（又は、空隙率と称する）は22～30%と低く、回転炉床式還元炉の雰囲気温度のような高温条件では、水分蒸発に伴

う爆裂が起きる。

このため、一般には、専用の乾燥機で、水分が1質量%程度以下になるまで乾燥して、この球形ペレットを回転炉床式還元炉に供給する。

従って、パン式造粒装置を用いて成形する場合は、図1に示す設備構成に加えて、脱水ケーキ乾燥機と球形ペレット乾燥機が必要となり、各々、脱水機3と成形装置4の間、及び、成形装置4と回転炉床式還元炉5の間に設置される。

また、成形装置として圧縮成形機を用いてブリケットを製造する場合は、同様に、乾燥機を用いて、水分を2～15質量%とした後に、原料粉体を成形する。

成形強度を上げるためには、有機系バインダー（コーンスターチ等）を用いても良い。この方法を用いた場合、水分量が比較的低いブリケットを製造することが可能で、ブリケット乾燥工程は不要である場合が多い。

一般に、ブリケットの空隙率が35%未満の場合は、回転炉床式還元炉5の雰囲気温度のような高温条件では、水分蒸発に伴う爆裂が起こるので、空隙率は35%以上にする必要がある。

この場合は、水分が16～20質量%のブリケットでも、炉内での爆裂はない。このように、ブリケット成形装置を用いて成形する場合は、図1の設備構成に加えて、脱水ケーキ乾燥機が必要となり、脱水機3と成形装置4の間に設置される。

以上の2方式の成形装置のいずれかを用いて、成形体を製造しても良いが、ノズル押し出し式成形機を用いて円柱形ペレットを製造することは、特に有効で、本発明の重要な手段のひとつである。

図1は、この成形方法を実施する場合の設備のレイアウトを例示したものである。円柱形ペレットは空隙率が高いので、水分の蒸発

速度が大きくても、成形体の爆裂が起きない。それ故、粉体・水質量比率が1対0.4程度であっても、これを、直接、回転炉床式還元炉に供給できる。

ノズル押し出し式成形機の場合、原料水分が16質量%以下であると、粉体のノズルへの押し込みが困難となって、成形が順調にできない。それ故、粉体の水分量の範囲は、粉体・水質量比率で、1対0.2～1対0.4であることが重要である。

上記成形体は、乾燥状態での粉体間の空間比率を示す空隙率が40～60%あり、水蒸気が、すみやかに抜けやすい構造となっている。

従って、本発明において、ノズル押し出し式成形機を用いる場合は、粉体や成形体の乾燥工程が省略できる。それ故、図1に示すように、原料粉体のスラリー攪拌、脱水、及び、ノズル押し出し式成形の組み合わせで原料準備を行うことが非常に経済的である。この方法によれば、簡単な設備構成で、アルカリ塩を含む粉体を還元処理することができる。

また、本発明者らは、ノズル押し出し式成形以外の方法でも、空隙率が高い成形体を製造すれば、乾燥工程なしで、該成形体を回転炉床式還元炉に供給できることを見出した。

つまり、脱水ケーキを圧縮等の方法で固めて、これを分割することや、筋のついたロール式コンパクターを用いて成形するなどの方法でも、ノズル押し出し式成形と同様に、空隙率が40～60%の成形体を製造できることを確認した。

特に、高圧プレス式脱水機を用いると、空隙率が40～60%で、厚みが20～50mmの板状の脱水ケーキを製造することができ、この脱水ケーキを適正な大きさに分割して、成形体を製造できる。

この成形体の粉体・水質量比率が1対0.2以下の場合は、水分

によるバインター効果が発現せず、粉々になりやすい。

また、粉体・水質量比率が1対0.4以上である場合は、成形体が柔らかすぎて、搬送時の変形や付着の問題が顕在化する。

従って、上記成形体を製造する場合も、粉体・水質量比率は1対0.2～0.4が良い。なお、以降、本発明では、このような方法やノズル押し出し方式による円形ペレットの成形物を湿潤成形体と称する。

上記方法で製造した成形体（球形ペレット、ブリケット、又は、湿潤成形体）を回転炉床式還元炉5に供給する。回転炉床式還元炉5には、成形体を加熱して水を蒸発させる役割と、成形体の温度を上昇させる役割を持つ加熱帯がある。

この加熱帯で高温となった成形体は、更に高温で還元雰囲気中の還元帯に入る。この還元帯では、成形体を1100℃以上に加熱して還元反応を起こさせる。成形体の内部においては、還元性の金属酸化物と炭素が反応して、金属が生成する。

成形体の炉内滞在時間は、一般に、10～20分間である。この時、成形体から一酸化炭素が発生する。亜鉛や鉛などの蒸気圧の高い金属は、この時に気化し、一酸化炭素と一緒に、成形体から回転炉床式還元炉5の炉内ガス中に放出される。

この時、成形体の温度は1000℃以上であるので、成形体から、蒸気圧の高いアルカリ塩も蒸発し、炉内ガス中に放出される。

湿潤成形体の大きさは、球に近い形状をしている場合で、最大20～25mm程度以下が良い。この理由は、成形体が大きいと、成形体の内部における熱伝達が遅れて、水分蒸発や反応の時間が延長して、その結果、回転炉床式還元炉の生産量が減少するという問題が生ずるからである。

また、上記大きさ以上の大きさの成形体を還元する場合は、表面

と内部で還元率に差がつくという問題も生じる。

成形体は必ずしも球形をしているわけではないので、一般に、大きさを容積で表現することが望ましい。本発明において、均一な還元反応を行うために必要な湿潤成形体の大きさは、容積で表現すると、 10000 mm^3 以下である。

還元された金属（鉄、ニッケル、マンガンなど）を含有する還元成形体は、スクリー式排出機で、回転炉床式還元炉 5 から排出されて、還元成形体冷却装置 6 で冷却されて成品となる。

この還元成形体は、製鉄高炉、電気炉、キューポラ等の溶解機能を持つ炉で、熔融鉄を製造する原料となる。特に、亜鉛、鉛、アルカリ塩が操業の障害要因となる製鉄高炉やキューポラに装入する還元成形体の場合は、これら成分の含有率を低くする必要がある。

従って、亜鉛、鉛、及び、アルカリ塩の含有率が高い原料粉体は、本発明の方法を用いて、回転炉床式還元炉で処理した後、溶解機能を持つ炉で使用することが望ましい。

一方、回転炉床式還元炉 5 の内部で発生した排ガスと、亜鉛やアルカリ塩などは、排ガス排出ダクト 7 に排出される。この排ガスは、 1000°C 前後と高温であるので、廃熱ボイラー 8 と熱交換器 9 で冷却される。

熱交換器 9 では、加熱空気を製造する。この加熱空気を、燃焼用空気に使用して、燃料を削減する。図 1 では、廃熱ボイラーと熱交換器を設置した設備の構成を示したが、どちらか一方のみを設置する場合もある。また、プラントによっては、このような廃熱回収設備がなく、散水装置によって、排ガスに散水して冷却する場合もある。

排ガス温度が 200°C 程度以下となった後に、集塵機 10 にて、二次ダストを回収する。二次ダストは微細な粒子であるので、集塵

機 10 は、バグフィルター式、又は、湿式のものが良い。集塵が終了した排ガスは、煙突 11 から大気に放出される。

本発明は、回転炉床式還元炉 5 の排ガス処理装置の内部に、アルカリ塩や、亜鉛、鉛、アルカリ金属、酸素、及び／又は、ハロゲンにより構成される無機化合物が付着するのを防止する技術であり、廃熱回収設備がなく、散水装置によって、排ガスに散水して冷却する装置構成の場合においても有効である。

例えば、原料中の亜鉛やアルカリ塩の含有率が合計 3 質量％程度以上と高い場合には、このような単純な構成の排ガス処理装置でも、二次ダスト付着の問題が頻繁に起きるからである。

更に、廃熱ボイラー 8 と熱交換器 9 の少なくとも一方が設置されている排ガス処理装置の場合は、これらの内部の排ガス通路は 20 ～ 50 mm 程度の間隔しかない場合もあり、本発明による二次ダスト付着防止対策は特に有効である。

製鉄工程や製鉄ダスト処理炉から発生するダストを原料として使用する場合は、この二次ダストに亜鉛や鉛が多く含まれる。

回転炉床式還元炉 5 では、成形体が炉床上に静置されることから、ロータリーキルンなどの他のプロセスと比較して、原料粉体の排ガス中への飛散が少ない。例えば、亜鉛を多く含む酸化鉄主体の粉体を還元する場合は、酸化鉄粉の飛散が少ない。

本発明者らが行った実験では、二次ダスト中の酸化鉄含有率は、非常に低く、数パーセントに過ぎなかった。即ち、二次ダスト中への酸化鉄の混入が少ない場合、二次ダストの亜鉛濃縮率は高い。

更に、本発明の方法では、アルカリ塩の一部を除去した原料を用いるので、アルカリ塩の二次ダストへの混入が抑制され、その結果、特に、亜鉛と鉛の濃縮率が高くなる。

この結果、亜鉛を比較的多く含む高炉ダスト、転炉ダスト、電炉

ダストなどを処理する場合は、T. Znは50質量%以上にもなり、最大で60%に達することもある。この亜鉛濃度の二次ダストは、亜鉛精錬原料として価値の高いものである。

このように、原料粉体の亜鉛や鉛を優先して回収する場合は、成形体の反応条件を適正に調整することが重要である。回転炉床式還元炉5のガス温度が1000～1100℃程度の場合、亜鉛や鉛の蒸気圧は低く、還元されたとしても、成形体から蒸発分離する比率が小さい。

そこで、亜鉛や鉛の蒸発分離を促進する目的で、回転炉床式還元炉の還元帯のガス温度を比較的高くする。本発明者らの解析の結果、1200℃以上の温度で、亜鉛や鉛の蒸発分離速度が大きいことが判明した。

また、1200℃以上の温度が8分間以上続く場合は、脱亜鉛率及び／又は脱鉛率が85%以上となることも判明した。

また、1280℃以上のガス温度とすれば、95%以上の脱亜鉛率及び／又は脱鉛率をも達成できることが判明した。

以上に説明したように、本発明では、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を水洗し、その後に、回転炉床式還元炉で処理するものであるが、原料粉体のうち、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む粉体だけを水洗処理し、その後に、アルカリ金属及び／又はハロゲン元素の含有率が低い原料粉体と混合する方法も本発明の範囲内である。

つまり、製鉄所のダストと鉄鉱石を混合して原料として使用する場合、アルカリ金属とハロゲン元素の含有率が高い粉体をスラリーとしてアルカリ塩を除去すれば、鉄鉱石の水洗を行わなくとも、ほぼ所期の目的を果すことができる。

このように、亜鉛や鉛を多く含む原料粉体を使用する場合におい

ては、本発明の効果が大きく、排ガス処理に問題が生じない操業を行なうことが可能となる。

ロータリーキルンなどの一次亜鉛濃縮プラント、製鋼用電炉、製鋼転炉、高炉から発生するダスト、亜鉛メッキ工程から発生するスラッジなどの亜鉛や鉛の多い原料粉体を回転炉床式還元炉で処理して得た二次ダストは、高価値の亜鉛原料として使用される。

また、本発明の方法で操業して発生した排ガスを処理する集塵機で得た二次ダストは、亜鉛精錬工場で、金属亜鉛や酸化亜鉛などの亜鉛製品を製造する原料として使用される。

亜鉛に鉛が比較的多く含まれる場合は、事前処理なしで、直接に、湿式電気精錬装置や亜鉛精錬用溶鋳炉にて処理して、金属亜鉛を回収できる。

(実施例 1)

図 1 に示す設備を用いて、本発明を実施した結果を実施例として示す。図 1 の設備では、脱水機 3 は双ロールプレス式であり、また、成形装置 4 はノズル押し出し式である。いずれの操業でも、攪拌槽 1 でのスラリー攪拌時間は 20 分間とした。

回転炉床式還元炉 5 では、還元帯の反応温度を約 1300℃として、10～15 分間処理した。排ガス処理装置の廃熱ボイラー 8 と熱交換器 9 には、付着物除去装置として、打撃装置とスートブロー装置を設置した。

廃熱ボイラー 8 の内部での排ガス温度は、入口で 850～950℃、出口で 450～600℃であり、また、熱交換器 9 の内部での排ガス温度は、入口で 450～600℃であり、出口で 200～300℃であった。

脱水機 3 と成形装置 4 の処理能力は、いずれも、25 トン/時（25% 水分換算の wet 量）であり、回転炉床式還元炉 5 の能力は

、23トン／時（25%水分換算のwet量）であった。

また、図2に示す設備は、実施例1と比較例1～3に用いたものである。これも23トン／時（25%水分換算のwet量）の能力があった。この設備は、ブリケット式の成形装置4を装備し、脱水機3と成形装置4の間に、粉体乾燥機12を備えている。粉体乾燥機12で脱水ケーキを乾燥し、脱水ケーキを成形装置4で成形するとともに、その水分含有率を所要の値とする。

図2に示す排ガス処理装置の廃熱ボイラー8と熱交換器9にも、付着物除去装置として、打撃装置とスートブロー装置を設置した。なお、操業結果は、実施例のものを表1に、また、比較例のものを表2に示す。

比較例1と実施例1は、鉄鉱石を主体とし、アルカリ塩、亜鉛、鉛の含有率の比較的低い原料を用いた操業例である。この原料は、アルカリ塩の比率が0.21質量%とやや高く、かつ、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が1.05と高い原料となっている。

図2に示す設備を用いるが、本発明を行わず、成形体を1280℃で15分間処理したのが比較例1である。この処理による操業で、8.3kg／トンの成形体の二次ダストが発生して、排ガスの含塵濃度は約5mg／Nm³であった。

この二次ダストにおけるアルカリとハロゲンの合計は、12.7質量%と高く、また、亜鉛と鉛に対するアルカリとハロゲンの比率も高い。

即ち、この二次ダスト中には、亜鉛、鉛、アルカリ、酸素、及び、ハロゲンから構成される複雑な無機化合物が形成されている。この無機化合物は融点が約420℃であり、400～600℃で付着性が極めて高いものであった。この結果、比較例1では、熱交換器9に二次ダストの付着が認められた。

ただし、比較例 1 では、排ガス中の含塵濃度が低いので、約 2 ヶ月後に、二次ダストの付着による熱交換器 9 の閉塞の影響が出た。

なお、ここで、二次ダスト中のアルカリとハロゲンをアルカリ塩と表記せず、アルカリとハロゲンと表記する理由は、二次ダスト中のアルカリとハロゲンは、亜鉛や鉛などと複合的な無機化合物を形成していて、多くは、単純なアルカリ塩の形態をしていないからである。

全く同一の原料を用いて、本発明を実施した操業が実施例 1 である。原料粉体中のアルカリ塩濃度が低いこと、また、アルカリ塩のほとんどが高炉ダストに含まれていることから、高炉ダストのみを水と混合した。

なお、高炉ダストの質量比率は 25% であり、全アルカリ塩の 95% は高炉ダスト中に含まれていた。

高炉ダストの水洗では、攪拌槽における粉体・水質量比率を低くした。なお、実施例中では、表中に記載しやすいように、粉体・水質量比率を水／粉体比率として示している。

実施例 1 では、水／粉体比率が 1.56 である。また、水温も 35℃ と低めに設定した。脱水機 3 での水／粉体比率は 0.32 である。この結果、脱水ケーキのアルカリ塩含有率が低下して、成形体のアルカリ塩含有率は 0.05 質量% と大幅に低下した。

水の pH が 6.2 とやや酸性であることから、少量の亜鉛と鉛の溶解が認められたが、元々原料に含まれる量が少ないことから、実際の問題は起きなかった。

この脱水ケーキを原料として成形体を作り、回転炉床式還元炉 5 で、還元帯ガス温度 1280℃、15 分間の処理を施した。

成形体の容積が 10000 mm³ を超えていることから、鉄の金属化率と脱亜鉛率がやや低い、十分に利用可能なものである。

実施例 1 では、二次ダスト発生比率が 6.2 kg/トニー成形体にまで減少し、また、アルカリ+ハロゲンの比率も 5.8 質量%まで低下した。

この二次ダストに付着性はほとんどなく、熱交換器 9 への顕著な二次ダストの付着は認められなかった。

実施例 2 は、転炉ダストと高炉ダストを主体とする原料を処理した操業例である。この原料において、アルカリ塩含有比率は 0.85 質量%と中程度であるが、アルカリ塩/(亜鉛+鉛)モル比率が 1.0 と高い。

原料粉体中のアルカリ塩濃度が中程度であるので、攪拌槽 1 の水/粉体比率は 1.9 とやや低くめに設定した。水温は 48℃として、アルカリ塩の溶解速度を高めた。脱水機 3 での水/粉体比率は 0.28 であった。

この結果、脱水ケーキのアルカリ塩含有率は、0.14 質量%と大幅に低下した。この脱水ケーキを成形体に成形して、回転炉床式還元炉 5 で処理したところ、二次ダスト発生比率が 15.7 kg/トニー成形体で、排ガス中含塵濃度は約 11 mg/Nm³ であった。また、(アルカリ+ハロゲン)の比率は 4.6 質量%であった。

この二次ダストに付着性はほとんどなく、熱交換器 9 への二次ダストへの顕著な付着は認められなかった。集塵機 10 で回収した二次ダストの T. Zn は 51.5 質量%と高かった。また、T. Pb も 10.8 質量%であり、上記二次ダストは、亜鉛精錬用溶鉱炉用の良質な原料として、金属亜鉛と金属鉛の製造に用いることができるものである。

一方、比較例 2 は、実施例 2 と同一の原料粉体を、図 2 の設備を用いて還元処理したが、本発明を用いなかった操業例である。

アルカリ塩含有比率が 0.85 質量%、また、アルカリ塩/(亜

鉛＋鉛）モル比率が 1.0 であることから、二次ダスト中の（アルカリ＋ハロゲン）量は 13.6 質量%と高くなった。

この二次ダストの融点は約 460℃であり、450～650℃で二次ダストの付着性は極めて高い。

比較例 1 よりも、亜鉛と鉛の比率と二次ダスト発生量が多く、排ガス中の含塵濃度は約 14 mg/Nm³であった。その結果、約 2 週間後に、二次ダストの付着による熱交換器 9 の閉塞の影響が出た。

二次ダストの亜鉛と鉛の含有率は 42.7 質量%と、実施例 2 に比較して低く、亜鉛と鉛の原料としての価値は低い。

この結果、上記二次ダストを亜鉛精錬用溶鋳炉で使用する場合は、その前に、アルカリとハロゲンを除去する事前処理が必要となり、亜鉛精錬コストが増加するという問題が発生する。

実施例 3 は、電炉ダストと鋼材圧延の微粒スケールを主体とする原料を処理した操業例である。この原料において、アルカリ塩の含有比率は 0.7 質量%、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率は 0.21 である。

攪拌槽 1 の水／粉体比率は 2.9 に、また、水温は 55℃に設定した。脱水機 3 での水／粉体比率は 0.38 であった。

この結果、脱水ケーキのアルカリ塩の含有率は 0.1 質量%と大幅に低下した。この脱水ケーキを成形体に成形して、回転炉床式還元炉 5 で処理したところ、二次ダスト発生比率は 62.9 kg/トナー成形体と比較的多く、また、（アルカリ＋ハロゲン）の比率は 2.2 質量%と少なかった。

上記二次ダストに付着性はほとんどなく、熱交換器 9 への二次ダストの付着は認められなかった。

集塵機 10 で回収した二次ダストは T. Zn が 55.1 質量%、また、T. Pb が 12.8 質量%であった。上記二次ダストは、亜

鉛精錬用溶鉱炉用の良質な原料であり、この二次ダストから金属亜鉛と金属鉛を製造できる。

実施例 4、実施例 5、及び、比較例 3 は、電炉ダストと亜鉛濃縮用ロータリーキルンダストを主原料として処理した操業例である。この原料粉体は、亜鉛と鉛の含有率が高く、また、アルカリ塩含有率が 3.31 質量%と極めて高いものである。

実施例 4 と実施例 5 は、本発明を実施した操業例であり、また、比較例 3 は、従来技術での操業例である。

実施例 1 ～ 3 が、還元鉄を製造することを主目的にした操業であるのに対して、上記操業の主目的は、亜鉛と鉛が濃縮した二次ダストを非鉄金属精錬の原料として回収することである。

なお、この原料には、アルカリ塩を形成するためのアルカリ金属とハロゲン元素の質量比率よりも、塩素が 0.2%程度多く含まれていた。X線回折による分析によれば、この原料中に少量の塩化亜鉛が存在していたので、上記過剰の塩素は亜鉛と反応していたと推定される。

実施例 4 では、原料粉体のアルカリ塩含有率が高いため、攪拌槽 1 の水／粉体比率は 7.5 に、また、水温は 60℃に設定した。脱水機 3 での水／粉体比率は 0.24 であった。この結果、脱水ケーキのアルカリ塩の含有率は 0.1 質量%と大幅に低下した。

この脱水ケーキを成形体に成形して、回転炉床式還元炉 5 で処理した。反応条件は、還元帯のガス温度が 1350℃であり、トータルの炉内滞在時間は 12 分間であった。なお、1200℃以上のガス温度部分の滞在時間は 9 分間であった。

この結果、成形体の脱亜鉛率は 95%以上となり、ほとんどの亜鉛が回収できた。

実施例 4 の二次ダストは、(アルカリ＋ハロゲン)の比率が 1.

7質量%と少なかった。この結果、この二次ダストの付着性はほとんどなかった。二次ダスト発生比率が241.7kg/トナー成形体と極めて多く、排ガス中含塵濃度は約180mg/Nm³と多かった。

このため、廃熱ボイラー8と熱交換器9において、打撃装置を頻繁に使用した。この対応により、二次ダストの顕著な付着は認められなかった。

集塵機10で回収した二次ダストは、T. Znが64.9質量%、また、T. Pbが9.4質量%であり、さらに、アルカリとハロゲンの含有率が少ないので、亜鉛と鉛の原料として極めて良好なものである。これを電気湿式亜鉛精錬の原料として用い、金属亜鉛を製造した。

実施例5も、本発明を用いているが、攪拌槽1のスラリー水のpHは11.9と高すぎるので、亜鉛と鉛の一部が水中に溶解した。この結果、成形体のT. Znは13.1質量%、また、T. Pbは2.9質量%に低下した。

この成形体を回転炉床式還元炉5で処理した。反応条件は、還元帯のガス温度が1320℃であり、トータルの炉内滞在時間は15分間であった。ただし、1200℃以上のガス温度部分の滞在時間は11分間であった。この結果、成形体中のほとんどの亜鉛を回収できた。

実施例5の二次ダスト発生比率は216.7kg/トナー成形体、(アルカリ+ハロゲン)の比率は1.86質量%であった。この結果、排ガスの含塵濃度が高いにもかかわらず、実施例4と同様の対応をすることにより、二次ダストの付着はほとんどなかった。

集塵機10で回収した二次ダストは、T. Znが58.8質量%、また、T. Pbが8.7質量%と、実施例4と比較するとやや低いものの、これも極めて良質な亜鉛と鉛の原料である。これを湿式

亜鉛精錬の原料として用い、電気精錬により金属亜鉛を製造した。

比較例 3 では、原料粉体のアルカリ塩の含有率を低下させずに、回転炉床式還元炉 5 で処理した。回転炉床式還元炉 5 での処理条件は、実施例 4 及び 5 とほぼ同一であった。この結果、二次ダスト中のアルカリ+ハロゲンの質量の合計が 18.6% となった。

高亜鉛含有率の条件も重なり、この二次ダストは極めて付着性が高かった。また、排ガスの含塵濃度は約 200 mg/Nm³ と多かったこともあり、処理開始後 4 日で熱交換器 9 が閉塞した。

この結果、回転炉床式還元炉 5 の操業が連続して継続できず、経済的な操業が行えなかった。

また、集塵機 10 で回収した二次ダストは、T. Zn が 52.9 質量%、また、T. Pb が 8.6 質量% と高かったが、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含んでいたため、直接、亜鉛精錬工程で使用できなかった。

この理由で、上記二次ダストについては、事前処理でアルカリとハロゲンを除去しなければならなかったので、亜鉛精錬コストが大幅に上昇した。なお、この原料を処理するために、図 2 に示す設備において、廃熱ボイラー 8 と熱交換器 9 をバイパスして、排ガスを散水冷却する操業も行った。

この対応により、排ガス経路において幅の狭い部分がなくなったので、継続して操業できる期間は 10 日間まで延びたが、やはり連続操業ができないことによるコストアップがあるとともに、廃熱回収できない問題も残った。

表 1

成形方法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
	ブリケット成形	ノズル押し出し成形	ノズル押し出し成形	ノズル押し出し成形	ノズル押し出し成形
原料条件					
種類	鉄鉱石、高炉ダスト、粉無煙炭	転炉ダスト、高炉ダスト、粉コークス	電炉ダスト、微粒圧延スケール、粉コークス	電炉ダスト、亜鉛濃縮用ロータリーキルンダスト、粉コークス	電炉ダスト、亜鉛濃縮用ロータリーキルンダスト、粉コークス
平均粒径	38 μm	18 μm	9 μm	4 μm	4 μm
T. Fe	56%	51%	58%	43%	43%
炭素/活性酸素モル比	0.88	1.14	0.98	1.13	1.13
NaCl比率	0.07%	0.18%	0.25%	1.56%	1.56%
KCl比率	0.11%	0.33%	0.12%	0.45%	0.45%
NaF比率	0.01%	0.12%	0.22%	1.01%	1.01%
KF比率	0.00%	0.03%	0.13%	0.12%	0.12%
アルカリ塩質量比	0.19%	0.66%	0.72%	3.14%	3.14%
亜鉛比率(T. Zn)	0.19%	0.88%	3.67%	16.6%	16.6%
鉛比率(T. Pb)	0.02%	0.11%	1.11%	3.3%	3.3%
アルカリ塩/(亜鉛+鉛)モル比率	0.96	0.77	0.22	0.22	0.22
攪拌槽 1 内スラリー					
水/粉体比率	1.56	1.9	2.9	7.5	7.4
水温($^{\circ}\text{C}$)	35	48	55	60	62
水pH	6.2	8.8	10.9	9.2	11.9
脱水ケーキ水比率	0.32	0.28	0.38	0.24	0.26
成形体					
NaCl比率	0.017%	0.028%	0.036%	0.053%	0.060%
KCl比率	0.027%	0.051%	0.017%	0.015%	0.017%
NaF比率	0.002%	0.019%	0.030%	0.032%	0.037%
KF比率	0.000%	0.005%	0.019%	0.005%	0.006%
アルカリ塩質量比	0.05%	0.10%	0.10%	0.11%	0.12%
亜鉛比率	0.18%	0.88%	3.60%	16.1%	13.1%
鉛比率	0.02%	0.11%	1.13%	3.3%	2.9%
アルカリ塩/(亜鉛+鉛)モル比率	0.25	0.12	0.03	0.01	0.01
平均容積(mm^3)	11,800	6,400	4,100	4,000	5,900
還元条件					
還元温度($^{\circ}\text{C}$)	1280	1320	1260	1350	1320
還元時間(分)	15	15	13	12	15
還元製品					
トータル鉄(T. Fe)	79%	73%	75%	66%	64%
鉄金属化率	64%	84%	81%	88%	83%
亜鉛含有率	0.04%	0.07%	0.17%	0.83%	0.75%
二次ダスト					
T. Zn	22.4%	51.5%	55.1%	64.9%	58.8%
T. Pb	2.9%	10.8%	12.8%	9.4%	8.7%
Na	1.03%	0.76%	0.56%	0.34%	0.38%
K	1.88%	0.95%	0.31%	0.12%	0.21%
Cl	2.44%	2.04%	1.11%	0.63%	0.58%
F	0.45%	0.81%	0.22%	0.31%	0.39%
アルカリ+ハロゲン	5.80%	4.55%	2.20%	1.40%	1.56%
発生比率(kg/ton)	6.2	15.7	62.9	241.7	216.7
二次ダスト付着	なし	なし	なし	なし	なし

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成形方法	ブリケット成形	ブリケット成形	ノズル押し出し成形
原料条件			
種類	鉄鉱石、高炉ダスト、 粉無煙炭	転炉ダスト、高炉ダスト 、粉コークス	電炉ダスト、亜鉛濃縮 用ロータリーキルンダスト、粉コ ークス
平均粒径	38 μm	18 μm	4 μm
T. Fe	56%	51%	43%
炭素／活性酸素モ ル比	0.88	1.02	1.12
NaCl比率	0.07%	0.18%	1.56%
KCl比率	0.11%	0.33%	0.45%
NaF比率	0.01%	0.12%	1.01%
KF比率	0.00%	0.03%	0.12%
アルカリ塩質量比	0.19%	0.66%	3.14%
亜鉛比率(T. Zn)	0.19%	0.88%	16.6%
鉛比率(T. Pb)	0.02%	0.11%	3.3%
アルカリ塩／(亜鉛 +鉛)モル比率	0.96	0.77	0.22
成形体			
NaCl比率	0.07%	0.18%	1.56%
KCl比率	0.11%	0.33%	0.45%
NaF比率	0.01%	0.12%	1.01%
KF比率	0.00%	0.03%	0.12%
アルカリ塩質量比	0.19%	0.66%	3.14%
亜鉛比率	0.19%	0.88%	21.6%
鉛比率	0.02%	0.11%	4.3%
アルカリ塩／(亜鉛 +鉛)モル比率	0.96	0.77	0.17
平均容積(mm^3)	10,900	6,700	6,000
還元条件			
還元温度($^{\circ}\text{C}$)	1280	1320	1320
還元時間(分)	15	10	15
還元製品			
トータル鉄(T. Fe)	79%	73%	62%
鉄金属化率	69%	80%	80%
亜鉛含有率	0.04%	0.08%	0.66%
二次ダスト			
T. Zn	19.4%	42.7%	52.9%
T. Pb	1.9%	8.2%	8.6%
Na	2.22%	2.12%	4.43%
K	3.81%	3.85%	1.25%
Cl	5.66%	7.39%	9.25%
F	0.98%	0.26%	3.04%
アルカリ+ハロゲン	12.7%	13.6%	18.0%
発生比率(kg/ton)	8.3	19.4	307.5
二次ダスト付着	2ヶ月後にあり	2週間であり	短期間にあり

(II) 鉄廃棄物を還元処理する発明について

図 3 は、製鉄廃棄物を還元処理する本発明の実施態様を示す図である。

図 3 において、攪拌槽 1 にて製鉄廃棄物 X、水 W、pH 調整剤 Y、炭材 C を攪拌混合し、濃縮槽 12 にて濃縮してスラリー化した後、スラリーポンプ 13 にて双ロール式圧搾脱水機 14 に送り、この脱水工程にて、廃棄物中の揮発性有害物質（塩化ナトリウム、塩化カリウム等）を除去する。

双ロール式圧搾脱水機 14 にて脱水された脱水物は、脱水物搬送コンベア 15 により押出し式成形機 16 に搬送されて、円柱状の成形体に成形され、成形物搬送コンベア 17 により搬送されて、成形物装入装置 18 を経て移動床炉（例えば回転炉床炉）19 に供給される。

移動床炉 19 で加熱還元された成形物は還元鉄 F となる一方で、このときに発生するガスは、ガス冷却機 20 にて冷却され、集塵機 21 にて、酸化亜鉛（ZnO）を含む高亜鉛二次ダスト D として回収され、排ガスは、ブロア 22 を介して煙突 23 から排出される。

また、濃縮槽 12 及び双ロール式圧搾脱水機 14 から排出される水分は、返送水槽 24 に集められ、水処理設備 25 にて処理された後、原料の攪拌に必要な水は、返送水 W1 として返送水ポンプ 26 にて攪拌槽 1 に返送され、残りは放水される（図中、W2）。

このようにして、製鉄廃棄物中の揮発性有害物質と酸化亜鉛（ZnO）を別々に回収することができる。

図 1 に示す実施態様では、攪拌槽 1 にて炭材 C を攪拌混合するが図 4 に示すように、製鉄廃棄物 X と pH 調整剤 Y とを水中で攪拌混合した後に圧縮して脱水したスラリーに炭材 C を添加して、混練機 27 を用いて混練してもよい。

また、成形機 16 が混練機能を兼ね備えたものであれば、混練機 27 はなくてもよい。

(実施例 2)

本発明を用いて電炉ダスト（製鉄廃棄物）を処理した結果を、以下に示す。

本発明を用いて電炉ダストを洗浄し、成分分析を行った結果を表 3 に、また、各成分の除去率を表 4 に示す。

試験条件は、洗浄液温度を 60℃、洗浄水／ダスト比を 10、攪拌時間を 30 分とした。

表 3

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl	TFe
洗浄無し			18.9%	1.71%	1.90%	1.71%	5.56%	28.8%
洗浄後	0.0%	6.7	20.0%	1.82%	0.26%	0.21%	2.86%	30.8%
	9.5%	9.3	21.4%	1.94%	0.33%	0.10%	0.61%	32.6%
	10.0%	11.4	21.5%	1.94%	0.52%	0.09%	0.68%	32.7%
	12.0%	13.0	21.8%	0.92%	0.29%	0.08%	0.64%	33.2%

表 4

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄後	0.0%	6.7	1.141%	0.56%	87.2%	88.5%	51.9%
	9.5%	9.3	0.002%	0.14%	84.8%	94.9%	90.4%
	10.0%	11.4	0.004%	0.09%	75.7%	95.4%	89.3%
	12.0%	13.0	0.464%	53.41%	86.7%	95.8%	90.1%

表 3 及び表 4 に示すように、pH を調整しないで電炉ダストを洗浄すると、pH 6.7 の弱酸性を示し、その時の Cl 除去率は約 52% にとどまったが、NaOH を添加し pH 約 9～12 にすると、Cl 除去率は約 90% まで上昇し、Zn のロスも非常に小さかった。

なお、pH が約 13 まで上昇しても、Cl 除去率の上昇は頭打ち

で、Znロスが増加した。

このときの濾液濃度 (ppm) を表 5 に示す。

表 5

(単位 : ppm)

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄後	0.0%	6.7	539	33.10	2,550	2,870	8,610
	9.5%	9.3	0.76	8.76	7,180	2,920	13,500
	10.0%	11.4	1.74	5.86	7,480	2,880	14,310
	12.0%	13.0	221	3,354	12,140	3,040	14,620

いずれの場合も、日本における一般的な放流基準 : Pb < 0.1 ppmを上回っているので、放流するには水処理が必要である。

水処理は、一般に行われている pH調整剤 FeCl₃ と高分子凝集剤の添加により、Pb < 0.1 ppmにでき、放流可能にすることができた。

次に、製鉄廃棄物に粉コークスを添加して加熱還元し、二次ダストを捕集して還元試験を行った。その結果を表 6 に示す。

表 6

	NaOH 添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄無し			55.0%	5.0%	4.2%	4.5%	16.4%
洗浄後	0.0%	6.7	65.7%	6.0%	0.7%	0.6%	9.5%
	9.5%	9.3	70.4%	6.4%	0.8%	0.3%	2.0%

洗浄しないダストを還元したときの二次ダストは、Cl が約 16 %、(Na + K) が約 9 %、Zn が約 55 %と、Zn の純度が低かったが、pH 約 9 で洗浄したダストを還元したときの二次ダストは、Cl が約 2 %、(Na + K) が約 1 %、Zn が約 70 % (ZnO が約 88 %) となり、Zn 純度が大幅に向上した。

また、pH調整剤として、前記の NaOH の代わりにゴミ熔融炉飛灰を使用して試験を行った。試験に使用したゴミ熔融炉飛灰の成分を表 7 に、試験結果を表 8 に、また、各成分の除去率を表 9 に示

す。

試験条件は、洗浄温度を 60℃、洗浄水／ダスト比を 10、攪拌時間を 30 分とした。

表 7

Zn	Pb	Na	K	Cl	TFe	Ca	Si	pH	CaO/SiO ₂
6.12%	1.15%	5.15%	4.27%	19.4%	0.7%	19.4%	4.23%	11.0	3.0

表 8

	飛灰添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl	TFe	Ca	Si	CaO/SiO ₂
洗浄無	0		18.9%	1.71%	1.90%	1.71%	5.56%	28.8%	1.71%	1.87%	0.60
洗浄後	10%	9.9	19.7%	1.84%	0.37%	0.11%	0.73%	29.2%	3.32%	2.32%	0.94

表 9

	飛灰添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄後	10%	10	0.01%	0.1%	84.9%	95.0%	90.4%

表 7 に示すように、ゴミ熔融炉飛灰は、pH が約 11 で、強アルカリ性を示した。これは、熔融炉の排ガス中に含まれる HCl ガスを中和するために排ガス中に吹き込んだ硝石灰 (Ca(OH)₂) が、飛灰中に残存するためである。

従って、上記飛灰は Ca 分も高く、塩基度 (CaO/SiO₂) が約 3 であった。

表 8 に示すように、洗浄時に、ゴミ熔融炉飛灰を電炉ダストに対して質量比で 10% 添加し、pH を約 10 にすると、Cl 除去率を約 90% まで上昇させることができ、Zn のロスも非常に小さくなった。

また、塩基度 (CaO/SiO₂) も、ゴミ熔融炉飛灰添加前の約 0.6 から 0.9 以上に上昇した。

次に、電気炉ダストに粉コークスを添加し、還元を行ない、二次ダストを捕集した。その結果を表 10 に示す。

表 1 0

	飛灰添加	pH	Zn	Pb	Na	K	Cl
洗浄無	0		55.0%	5.0%	4.2%	4.5%	16.4%
洗浄後	10%	9.9	69.1%	6.4%	1.3%	0.4%	2.6%

洗浄しないダストを還元した時の二次ダストは、Clが約16%、(Na+K)が約9%、Znが約55% (ZnOが約68%)と、Zn純度が低かったが、洗浄時に、ゴミ熔融炉飛灰を電炉ダストに対する質量比で10%添加して、pHを約10にすると、Clが約2.6%、(Na+K)が約1.7%、Znが約69% (ZnOが約86%)となり、Zn純度が大幅に向上した。

〔産業上の利用可能性〕

本発明により、回転炉床式還元炉を操業において、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料を使用しても、排ガス処理装置へのダスト付着問題を回避することができ、金属酸化物を経済的に還元して、鉄やニッケルなどの金属素材を製造することができる。

特に、排ガス処理装置に、廃熱ボイラーや熱交換器などの廃熱回収装置が設置されている場合は、本発明が効果を発揮する。

また、本発明を実施することにより、排ガス中ダストにおける亜鉛や鉛の純度を高めることができ、このダストを、亜鉛と鉛の良質な資源として回収することができる。

さらに、本発明によれば、pHを調整した製鉄廃棄物を洗浄することにより、揮発性有害物質（塩化カリウム、塩化ナトリウム等）と酸化亜鉛（ZnO）と別々に回収でき、しかも、原料を移動炉床炉に装入する前に乾燥する必要がない製鉄廃棄物の処理方法と処理装置を提供することができるうえ、回収できる酸化亜鉛の純度が著しく向上するなど、産業上著しい効果を奏する。

pH調整剤にゴミ熔融炉又は焼却炉の飛灰を使用することで、高

価なNaOH等の薬剤の使用量をなくすか又は低減することができる。

また、洗浄後の塩基度 ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) が0.9以上になるので、この洗浄後の材料を移動床式還元炉で還元して、電気炉等に鉄源としてリサイクルすれば、塩基度調整のために使用するCaOの量を低減することができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

2. 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物と他の原料を混合し、該混合物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

3. 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体と炭素を含有する粉体の混合粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

4. 金属酸化物を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含有する粉体と炭素を含有する粉体の混合粉体を原料とし、該原料と水を混合してスラリーを製造し、次いで脱水し、該脱水物と他の原料を混合し、該混合物を回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする金属酸化物の還元処理方法。

5. 前記粉体が、アルカリ金属とハロゲン元素を、合計で0.1質量%以上含有することを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

6. 前記スラリーにおける粉体と水の質量比率が1対1.5以上であり、かつ、前記脱水物における粉体と水の質量比率が1対0.4以下であることを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載

の金属酸化物の還元処理方法。

7. 前記スラリーの製造において、スラリーを80℃以下に加熱して攪拌することを特徴とする請求の範囲1～6のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

8. 前記原料として、酸化鉄とともに酸化亜鉛及び／又は酸化鉛を含有し、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を、アルカリ塩のモル数の合計と亜鉛と鉛のモル数の合計との比アルカリ／（亜鉛＋鉛）で0.1以上含有する粉体を用いることを特徴とする請求の範囲1、2、及び、5～7のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

9. 前記原料として、酸化鉄とともに酸化亜鉛及び／又は酸化鉛を含有する粉体と炭素を含有する粉体を混合した粉体であって、アルカリ金属とハロゲン元素を、アルカリ塩のモル数の合計と亜鉛と鉛のモル数の合計との比アルカリ／（亜鉛＋鉛）で0.1以上含有する混合粉体を用いることを特徴とする請求の範囲3、4、及び、5～7のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

10. 前記粉体を水と混合して製造したスラリーのpHが7～11.5であることを特徴とする請求の範囲8に記載の金属酸化物の還元処理方法。

11. 前記混合粉体を水と混合して製造したスラリーのpHが7～11.5であることを特徴とする請求の範囲9に記載の金属酸化物の還元処理方法。

12. 前記脱水物を空隙率35%以上の湿潤成形体に成形し、該成形体を、乾燥せずに回転炉床式還元炉に投入して還元することを特徴とする請求の範囲1～11のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

13. 前記脱水物における粉体と水の質量比率を1対0.2～1

対 0.4 とし、該脱水物を、平均体積 10000 mm^3 以下の湿潤成形体に成形することを特徴とする請求の範囲 12 に記載の金属酸化物の還元処理方法。

14. 前記成形体が含有する酸素と炭素のモル比率を 1 対 0.6 ～ 1 対 1.5 とし、該成形体を回転炉床式還元炉に投入し、ガス温度 1200°C 以上の炉内部分に 8 分以上滞留せしめて還元することを特徴とする請求の範囲 13 に記載の金属酸化物の還元処理方法。

15. 前記回転炉床式還元炉が、廃熱ボイラーと空気予熱器の少なくともいずれか一方を有する排ガス処理設備を備えていることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 14 のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法。

16. 前記粉体が製鉄廃棄物であることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 15 のいずれかに記載の金属酸化物の還元方法。

17. 請求の範囲 1 ～ 16 のいずれかに記載の金属酸化物の還元処理方法において発生した排ガス中のダストを、亜鉛及び／又は鉛の原料として回収することを特徴とする亜鉛及び／又は鉛の濃縮・回収方法。

18. 製鉄廃棄物、pH 調整剤及び炭材を水中で攪拌混合し、次いで濃縮してスラリーを製造し、

該スラリーを圧搾して脱水し、

該脱水物を押出して成形体に成形し、

該成形体を移動床式還元炉に投入して還元するとともに、発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収することを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理方法。

19. 製鉄廃棄物と pH 調整剤を水中で攪拌混合し、次いで濃縮してスラリーを製造し、

該スラリーを圧搾して脱水し、

該脱水物に炭材を添加して混練し、

該混練物を押出して成形体に成形し、

該成形体を移動床式還元炉に投入して還元するとともに、発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収することを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理方法。

20. 前記 pH 調整剤が OH⁻基を含む物質であることを特徴とする請求の範囲 18 又は 19 に記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

21. 前記 pH 調整剤がゴミ熔融炉又は焼却炉から排出される飛灰であることを特徴とする請求の範囲 18～20 のいずれかに記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

22. 前記 pH 調整剤で pH を調整したスラリーの pH が 8 以上であることを特徴とする請求の範囲 18～21 のいずれかに記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

23. 前記脱水物が、該脱水物の 16～27 質量%の水分を含有することを特徴とする請求の範囲 18～22 のいずれかに記載の製鉄廃棄物の還元処理方法。

24. 製鉄廃棄物を還元処理する装置であって、
製鉄廃棄物、pH 調整剤及び炭材を水中で攪拌混合する攪拌槽、
該攪拌混合物を濃縮してスラリーとする濃縮槽、
循環移動する濾布の上下に配置した一対以上のロールで、該濾布上に注がれたスラリーを圧搾して脱水する脱水機、
該脱水物を穴型から押出して成形する成形機、
該成形体を還元する移動床式還元炉、及び、
該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収する集塵機、
を備えることを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理装置。

25. 製鉄廃棄物を還元処理する装置であって、

製鉄廃棄物及び pH 調整剤を水中で攪拌混合する攪拌槽、
該攪拌混合物を濃縮してスラリーとする濃縮槽、
循環移動する濾布の上下に配置した一対以上のロールで、該濾布上に注がれたスラリーを圧搾して脱水する脱水機、
該脱水物に炭材を添加して混練する混練機、
該混練物を穴型から押出して成形する成形機、
該成形体を還元する移動床式還元炉、及び、
該移動床式還元炉にて発生する酸化亜鉛含有の二次ダストを回収する集塵機、
を備えることを特徴とする製鉄廃棄物の還元処理装置。

Fig.1

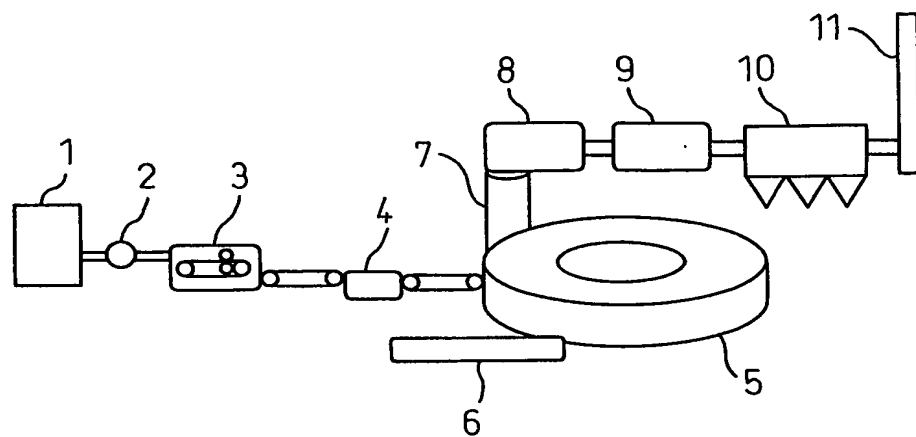


Fig.2

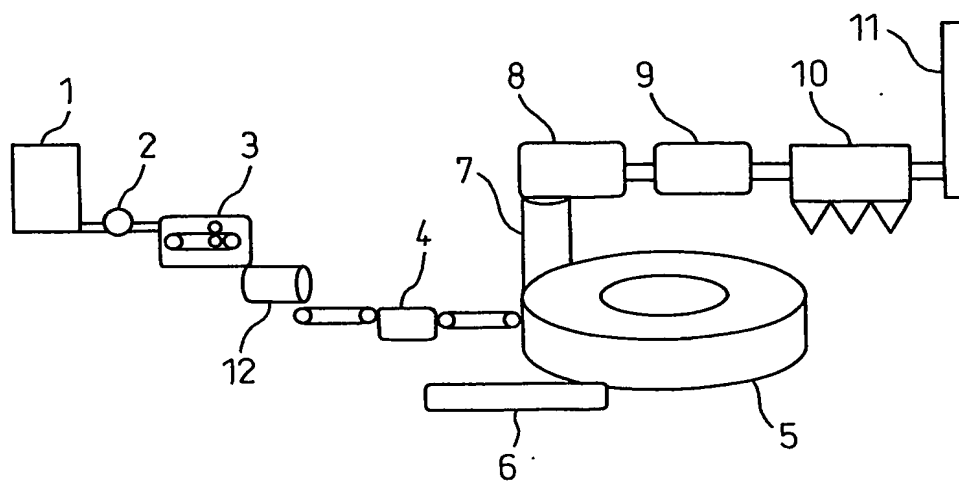


Fig.3

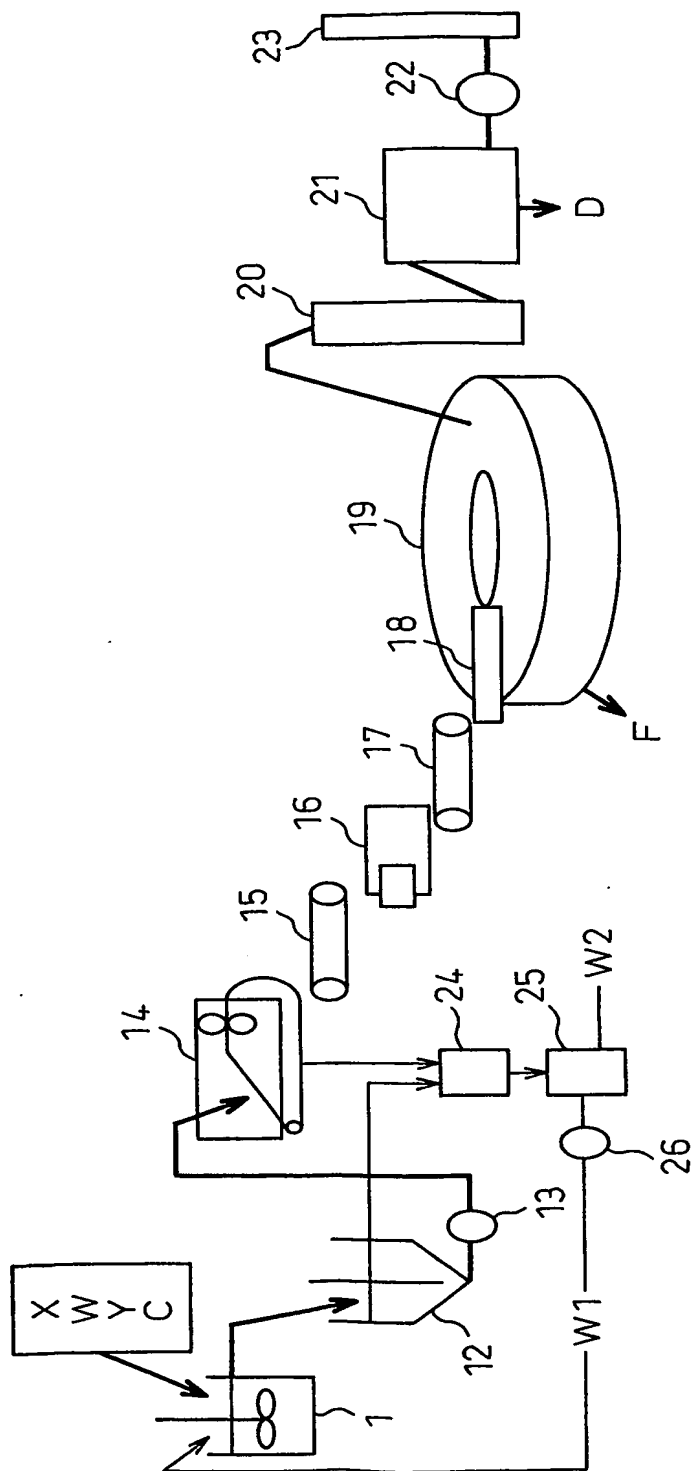
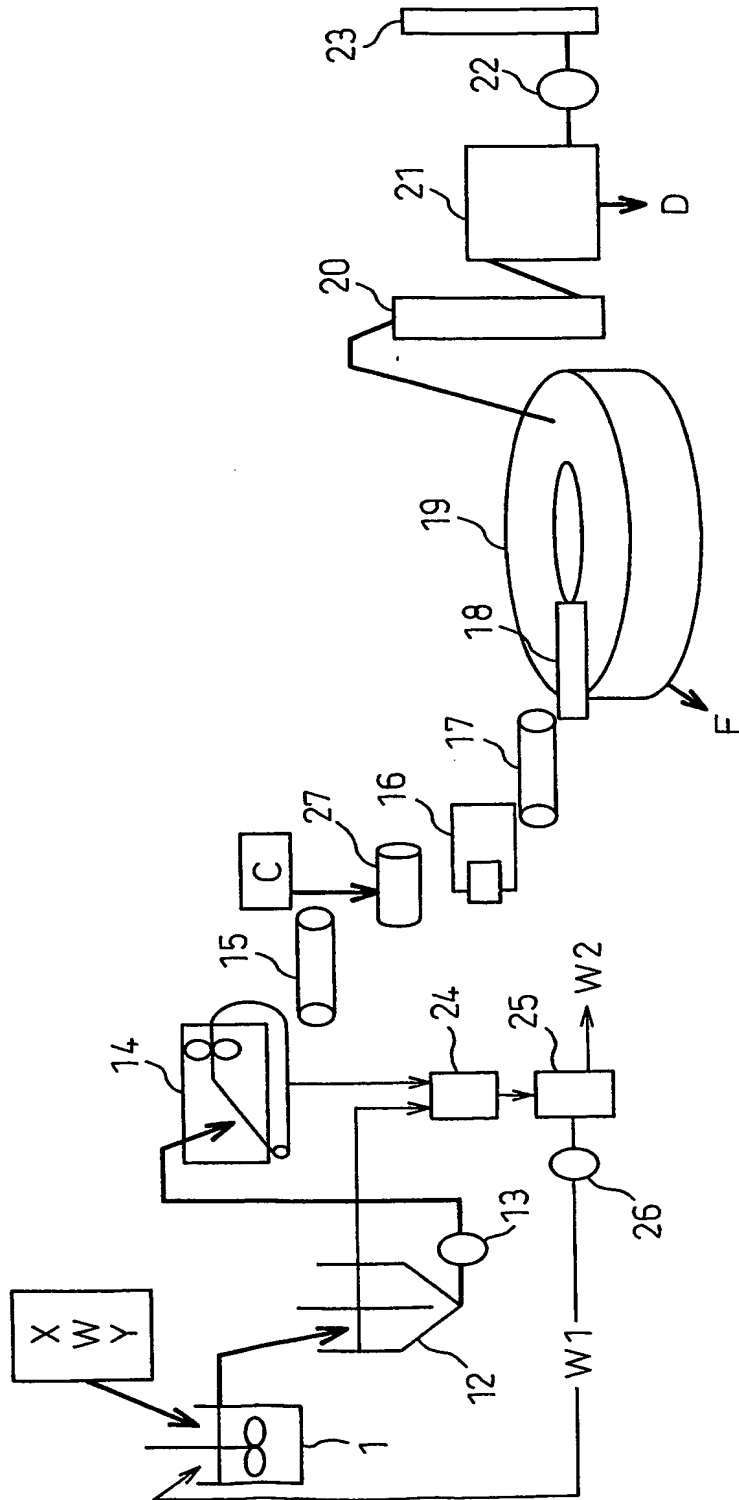


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C22B1/16, 1/00, 7/02, 19/30, 19/34, 13/02, B09B3/00,
C02F11/00,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C22B1/00-61/00, B09B3/00, C02F11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-194452 A (Aichi Steel Works Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02),	1-6, 8, 9, 13, 15-17
Y	Examples (Family: none)	7, 10, 18-25
Y	JP 53-29122 B2 (Toho Aen Kabushiki Kaisha), 18 August, 1978 (18.08.78), Full text (Family: none)	7, 10, 18-25
A	JP 2001-294942 A (Nippon Steel Corp., Nittetsu Plant Designing Corp.), 26 October, 2001 (26.10.01), (Family: none)	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2003 (27.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11654

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-265861 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), (Family: none)	1-25
A	JP 55-104434 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 09 August, 1980 (09.08.80), (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22B1/16, 1/00, 7/02, 19/30, 19/34, 13/02
B09B3/00, C02F11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22B1/00-61/00, B09B3/00, C02F11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-194452 A (愛知製鋼株式会社) 2002. 07. 10, 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9, 13, 15-17
Y		7, 10, 18-25
Y	JP 53-29122 B2 (東邦亜鉛株式会社) 1978. 08. 18, 全文 (ファミリーなし)	7, 10, 18-25
A	JP 2001-294942 A (新日本製鐵株式会社, 日鐵プラント設計株式会社) 2001. 10. 26 (ファミリーなし)	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4 K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 10-265861 A (住友金属鉱山株式会社) 1998. 10. 06 (ファミリーなし)	1-25
A	J P 55-104434 A (同和鉱業株式会社) 1980. 08. 09 (ファミリーなし)	1-25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.